

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
25 octobre 2001 (25.10.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 01/78669 A1**

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : **A61K 7/13**

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR01/00847

(22) Date de dépôt international : 21 mars 2001 (21.03.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
00/04720 12 avril 2000 (12.04.2000) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :  
L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : **AUDOUS-  
SET, Marie-Pascale** [FR/FR]; 1, allée Louis-Jouvet,  
F-92600 Asnières (FR).

(74) Mandataire : **MISZPUTEN, Laurent**; L'Oréal / D.P.I.,  
6, rue Bertrand Sincholle, F-92585 Clichy Cedex (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,  
DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR,  
HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR,  
LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ,  
NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM,  
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,  
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien  
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen  
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,  
MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,  
CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

(54) Title: OXIDATION DYEING COMPOSITION FOR KERATINOUS FIBRES COMPRISING A 3,5-DIAMINO-PYRIDINE  
DERIVATIVE AND A CATIONIC OR AMPHOTERIC POLYMER

(54) Titre : COMPOSITION POUR LA TEINTURE D'OXYDATION DES FIBRES KERATINIQUES COMPRENANT UN DE-  
RIVE DE LA 3,5-DIAMINO-PYRIDINE ET UN POLYMERE CATIONIQUE OU AMPHOTERE

(57) Abstract: The invention concerns an oxidation dyeing composition for keratinous fibres, in particular human keratinous dyeing  
such as hair comprising, in a medium suitable for dyeing, at least a coupling agent selected among 3,5-diamino-pyridine derivatives  
and their addition salts with an acid, at least an oxidation base, and at least a particular cationic or amphoteric polymer. The invention  
also concerns dyeing methods and devices using said composition.

(57) Abrégé : L'invention concerne une composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, en particulier des fibres  
kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un coupleur choisi  
parmi les dérivés de la 3,5-diamino-pyridine et leurs sels d'addition avec un acide, au moins une base d'oxydation, et au moins un  
polymère cationique ou amphotère particulier. L'invention concerne également les procédés et dispositifs de teinture mettant en  
oeuvre ladite composition.

WO 01/78669 A1

**COMPOSITION POUR LA TEINTURE D'OXYDATION DES FIBRES  
KERATINIQUES COMPRENANT UN DERIVE DE LA 3,5-DIAMINO-PYRIDINE  
ET UN POLYMERE CATIONIQUE OU AMPHOTERE**

5 La présente invention concerne une composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un coupleur choisi parmi les dérivés de la 3,5-diamino-pyridine et leurs sels d'addition avec un acide, au moins un précurseur de colorant d'oxydation, et au  
10 moins un polymère cationique ou amphotère particulier défini ci-après.

Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains, avec des compositions de teinture contenant des précurseurs de colorants d'oxydation, généralement appelés "bases d'oxydation", en particulier  
15 des ortho- ou para- phénylènediamines, des ortho- ou para- aminophénols, et des bases hétérocycliques.

Les précurseurs de colorants d'oxydation sont des composés initialement peu ou pas colorés qui développent leur pouvoir tinctorial au sein du cheveu en présence  
20 d'agents oxydants en conduisant à la formation de composés colorés. La formation de ces composés colorés résulte, soit d'une condensation oxydative des "bases d'oxydation" sur elles-mêmes, soit d'une condensation oxydative des "bases d'oxydation" sur des composés modificateurs de coloration, ou "coupleurs", qui sont généralement présents dans les compositions tinctoriales  
25 utilisées en teinture d'oxydation et sont représentés plus particulièrement par des métaphénylènediamines, des méta-aminophénols et des métadiphénols, et certains composés hétérocycliques.

La variété des molécules mises en jeu, qui sont constituées d'une part par les  
30 "bases d'oxydation" et d'autre part par les "coupleurs", permet l'obtention d'une palette très riche en coloris.

La coloration dite "permanente" obtenue grâce à ces colorants d'oxydation, doit par ailleurs satisfaire un certain nombre d'exigences. Ainsi, elle doit permettre

d'obtenir des nuances dans l'intensité souhaitée et présenter une bonne tenue face aux agents extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements).

- 5 Les colorants doivent également permettre de couvrir les cheveux blancs, et être enfin les moins sélectifs possible, c'est à dire permettre d'obtenir des écarts de coloration les plus faibles possible tout au long d'une même fibre kératinique, qui peut être en effet différemment sensibilisée (i.e. abîmée) entre sa pointe et sa racine.

10

Ainsi, il a déjà été proposé, notamment dans les brevets US-4473375 ou DE-3132885 des compositions de teinture d'oxydation contenant certains dérivés de la 3,5-diamino-pyridine à titre de coupleur, en association avec des bases d'oxydation classiquement utilisées en teinture d'oxydation.

- 15 Cependant, les colorations obtenues en mettant en œuvre ces compositions ne sont pas toujours assez puissantes, chromatiques, ou résistantes aux différentes agressions que peuvent subir les cheveux.

20

Or, la Demanderesse vient maintenant de découvrir qu'il est possible d'obtenir de façon totalement inattendue et surprenante, de nouvelles teintures d'oxydation, capables de conduire à des colorations aux nuances variées, chromatiques, puissantes, esthétiques, peu sélectives, et résistant bien aux diverses agressions que peuvent subir les fibres, en associant au moins un coupleur choisi parmi les 3,5-diamino-pyridines de formule (I) définie ci-après et leurs sels d'addition avec

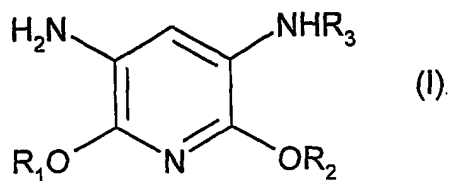
25 un acide, au moins un précurseur de colorant d'oxydation, et au moins un polymère cationique ou amphotère particulier défini ci-après.

Cette découverte est à la base de la présente invention.

30

L'invention a donc pour premier objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant dans un milieu approprié pour la teinture,

**(a) à titre de coupleur**, au moins un dérivé de 3,5-diamino-pyridine de formule (I) suivante :



dans laquelle :

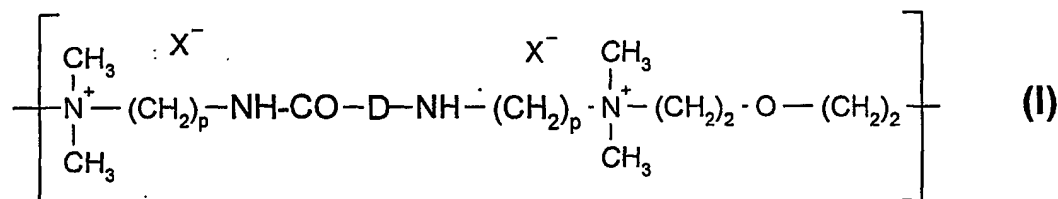
- $R_1$  et  $R_2$ , identiques ou différents, représentent un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$ , ou polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_4$ ,
- $R_3$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$  ou polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_4$  ou l'un de ses sels d'addition avec un acide ;

et,

- 10 (b) au moins un précurseur de colorant d'oxydation,

**caractérisée** par le fait qu'elle comprend en outre au moins un polymère cationique ou amphotère choisi dans le groupe formé par :

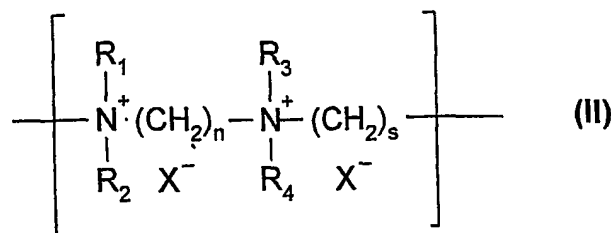
- 15 (i) les homopolymères et les copolymères d'halogénure de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium ;
- (ii) les polyammonium quaternaire comportant des motifs récurrents de formules (I) ou (II) suivantes :



20

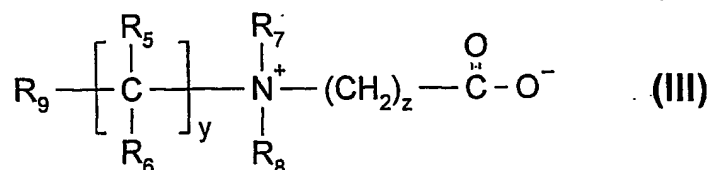
dans laquelle  $p$  désigne un nombre entier variant de 1 à 6 environ,  $D$  peut être nul ou peut représenter un groupement  $-(\text{CH}_2)_r - \text{CO}-$  dans lequel  $r$  désigne un nombre égal à 4 ou à 7,  $X^-$  est un anion ;

25



dans laquelle  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  et  $R_4$ , identiques ou différents, désignent un radical alkyle ou hydroxyalkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone environ,  $n$  et  $s$  sont des nombres entiers variant de 2 à 20 et  $X^-$  est un anion ;

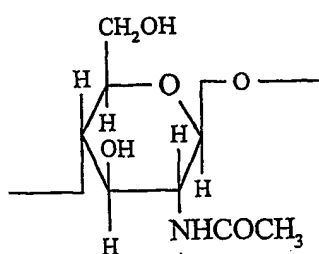
- 5 (iii) les copolymères de vinylpyrrolidone à motifs cationiques ;
- (iv) les silicones aminées ;
- (v) les homopolymères d'halogénure de diméthyldiallylammonium et les copolymères d'halogénure de diméthyldiallylammonium et d'acrylamide ;
- (vi) les copolymères d'halogénure de diméthyldiallylammonium et d'acide
- 10 acrylique ;
- (vii) les copolymères d'acide (méth)acrylique, ou d'acide maléique, ou d'acide alpha-chloracrylique et de dialkylaminoalkyl(méth)acrylate ou de dialkylaminoalkyl(méth)acrylamide ;
- (viii) le copolymère acrylate de sodium et de chlorure
- 15 d'acrylamidopropyltriméthylammonium ;
- (ix) l'Octylacrylamide/Acrylates/Butylaminoethyl Methacrylate Copolymer ;
- (x) les polymères comportant des motifs zwitterioniques de formule (III) suivante :



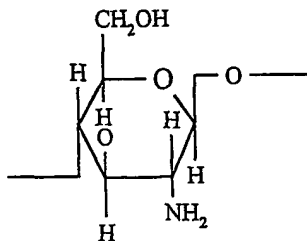
dans laquelle  $R_9$  désigne un groupement acrylate, méthacrylate, acrylamide ou

20 méthacrylamide,  $y$  et  $z$  représentent un nombre entier de 1 à 3,  $R_5$  et  $R_6$  représentent un atome d'hydrogène, méthyle, éthyle ou propyle,  $R_7$  et  $R_8$  représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle de telle façon que la somme des atomes de carbone dans  $R_7$  et  $R_8$  ne dépasse pas 10 ;

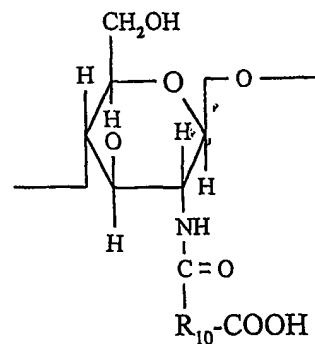
- (xi) les polymères dérivés du chitosane décrits notamment dans les brevets
- 25 français N°-2137684 ou US-3879376, comportant des motifs monomères répondant aux formules (IV), (V), (VI) suivantes réunies dans leur chaîne :



(IV)



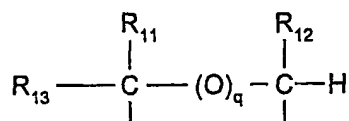
(V)



(VI)

le motif (IV) étant présent dans des proportions comprises entre 0 et 30%, le motif (V) dans des proportions comprises entre 5 et 50% et le motif (VI) dans des proportions comprises entre 30 et 90%, étant entendu que dans ce motif (VI),  $R_{10}$

5 représente un radical de formule :

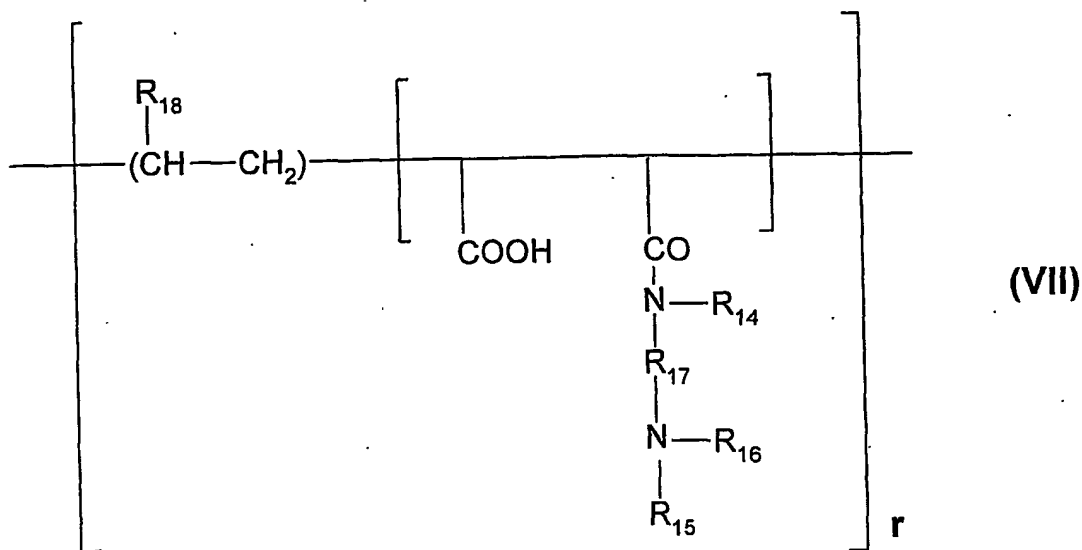


dans laquelle q désigne zéro ou 1;

si  $q=0$ ,  $R_{11}$ ,  $R_{12}$  et  $R_{13}$ , identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène, un reste méthyle, hydroxyle, acétoxy ou amino, un reste monoalcoylamine ou un reste dialcoylamine éventuellement interrompus par un ou plusieurs atomes d'azote et/ou éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes amine, hydroxyle, carboxyle, alcoylthio, sulfonique, un reste alcoylthio dont le groupe alcoyle porte un reste amino, l'un au moins des radicaux  $R_{11}$ ,  $R_{12}$  et  $R_{13}$  étant dans ce cas un atome d'hydrogène ; ou si  $q=1$ ,  $R_{11}$ ,  $R_{12}$  et  $R_{13}$  représentent chacun un atome d'hydrogène, ainsi que les sels formés par ces composés avec des bases ou des acides ;

Des polymères de ce type plus particulièrement préférés comportent de 0 à 20% en poids de motifs (IV), de 40 à 50% en poids de motifs (V), et de 40 à 50% en poids de motifs (VI) dans lequel  $R_{10}$  désigne le radical  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  ;

20 (xii) Les polymères répondant à la formule générale (VII) :



dans laquelle  $\text{R}_{18}$  représente un atome d'hydrogène, un radical  $\text{CH}_3\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ , phényle,  $\text{R}_{14}$  désigne l'hydrogène ou un radical alkyle( $\text{C}_1\text{-C}_6$ ),  $\text{R}_{15}$  désigne l'hydrogène ou un radical alkyle( $\text{C}_1\text{-C}_6$ ),  $\text{R}_{16}$  désigne un radical alkyle( $\text{C}_1\text{-C}_6$ ), ou un radical répondant à la formule :  $-\text{R}_{17}\text{-N}(\text{R}_{15})_2$ ,  $\text{R}_{17}$  représentant un groupement  $-\text{CH}_2\text{-CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)-$ , et  $\text{R}_{15}$  ayant les significations mentionnées ci-dessus ;

(xiii) les copolymères alkyl( $\text{C}_1\text{-C}_5$ )vinyléther / anhydride maléique modifié partiellement par semiamidification avec une N,N-dialkylaminoalkylamine ou par semiestérification avec une N,N-dialcanolamine.

La composition tinctoriale conforme à l'invention ainsi définie, conduit après mélange avec une composition oxydante, à des colorations dans des nuances variées, chromatiques, puissantes, esthétiques, présentant une faible sélectivité et d'excellentes propriétés de résistances à la fois vis-à-vis des agents atmosphériques tels que la lumière et les intempéries et vis-à-vis de la transpiration et des différents traitements que peuvent subir les cheveux.

Un autre objet de l'invention porte sur une composition prête à l'emploi pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques qui comprend, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins une 3,5-diamino-pyridine de formule (I), au

moins un précurseur de colorant d'oxydation, au moins un polymère cationique ou amphotère ci-dessus défini et au moins un agent oxydant.

5 Par composition prête à l'emploi, on entend au sens de la présente invention, toute composition destinée à être appliquée immédiatement sur les fibres kératiniques.

10 L'invention vise également un procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, consistant à appliquer sur les fibres une composition colorante contenant dans un milieu approprié pour la teinture, au moins une 3,5-diamino-pyridine de formule (I) et au moins un précurseur de colorant d'oxydation, la couleur étant révélée à pH alcalin, neutre ou acide à l'aide d'une composition oxydante qui est mélangée juste au moment de l'emploi à la composition  
15 colorante ou qui est appliquée séquentiellement sans rinçage intermédiaire, au moins un polymère cationique ou amphotère défini selon l'invention étant présent dans la composition colorante et/ou oxydante.

20 L'invention a également pour objet des dispositifs de teinture à plusieurs compartiments ou " kits " pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux.

De tels dispositifs comportent un premier compartiment contenant au moins une 3,5-diamino-pyridine de formule (I) et au moins un précurseur de colorant d'oxydation et un deuxième compartiment contenant un agent oxydant, au moins  
25 un polymère cationique ou amphotère défini selon l'invention, étant présent dans le premier compartiment et/ou dans le second compartiment.

Un autre dispositif de teinture à plusieurs compartiments comporte au moins un compartiment contenant au moins une 3,5-diamino-pyridine de formule (I) et au  
30 moins un précurseur de colorant d'oxydation, au moins un compartiment contenant au moins un polymère cationique ou amphotère défini selon l'invention, et au moins un autre compartiment contenant au moins un agent oxydant.

Mais d'autres caractéristiques, aspects, objets et avantages de l'invention apparaîtront encore plus clairement à la lecture de la description et des exemples qui suivent.

- 5 Parmi les dérivés de 3,5-diaminopyridine de formule (I) conformes à l'invention, on peut citer la 2,6-diméthoxy-3,5-diamino-pyridine, la 2,6-diéthoxy-3,5-diamino-pyridine, la 2,6-di- ( $\beta$ -hydroxyéthoxy)-3,5-diamino-pyridine et leurs sels d'addition avec un acide.
- 10 Selon l'invention, la composition tinctoriale renferme de préférence la 2,6-diméthoxy-3,5-diamino-pyridine, ou au moins l'un de ses sels d'addition avec un acide.

- 15 Le où les dérivés de 3,5-diamino-pyridine de formule (I) utilisables dans la composition tinctoriale conforme à l'invention représentent de préférence de 0,0001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 5 % en poids environ de ce poids.

- 20 La composition tinctoriale conforme à l'invention renferme au moins un précurseur de colorant d'oxydation ou base d'oxydation.

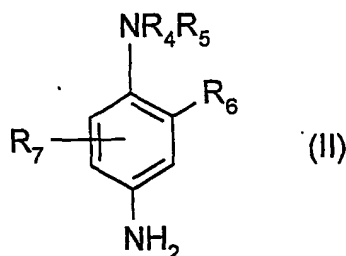
La nature de ces bases d'oxydation n'est pas critique.

Elles peuvent notamment être choisies parmi les paraphénylènediamines, les bases doubles, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols et les bases d'oxydation hétérocycliques et leurs sels d'addition avec un acide.

25

Parmi les paraphénylènediamines utilisables à titre de base d'oxydation dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut notamment citer les composés de formule (II) suivante et leurs sels d'addition avec un acide :

30



dans laquelle :

- $\text{R}_4$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , monohydroxyalkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , polyhydroxyalkyle en  $\text{C}_2\text{-C}_4$ , alcoxy( $\text{C}_1\text{-C}_4$ )alkyle( $\text{C}_1\text{-C}_4$ ), alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_4$  substitué par un groupement azoté, phényle ou 4'-aminophényle ;
- $\text{R}_5$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , monohydroxyalkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , polyhydroxyalkyle en  $\text{C}_2\text{-C}_4$ , alcoxy( $\text{C}_1\text{-C}_4$ )alkyle( $\text{C}_1\text{-C}_4$ ) ou alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_4$  substitué par un groupement azoté ;
- $\text{R}_6$  représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel qu'un atome de chlore, de brome, d'iode ou de fluor, un radical alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , monohydroxyalkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , hydroxyalcoxy en  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , acétylaminoalcoxy en  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , mésylaminoalcoxy en  $\text{C}_1\text{-C}_4$  ou carbamoylaminoalcoxy en  $\text{C}_1\text{-C}_4$ ,
- $\text{R}_7$  représente un atome d'hydrogène, d'halogène ou un radical alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_4$ .

15

Parmi les groupements azotés de la formule (II) ci-dessus, on peut citer notamment les radicaux amino, monoalkyl( $\text{C}_1\text{-C}_4$ )amino, dialkyl( $\text{C}_1\text{-C}_4$ )amino, trialkyl( $\text{C}_1\text{-C}_4$ )amino, monohydroxyalkyl( $\text{C}_1\text{-C}_4$ )amino, imidazolinium et ammonium.

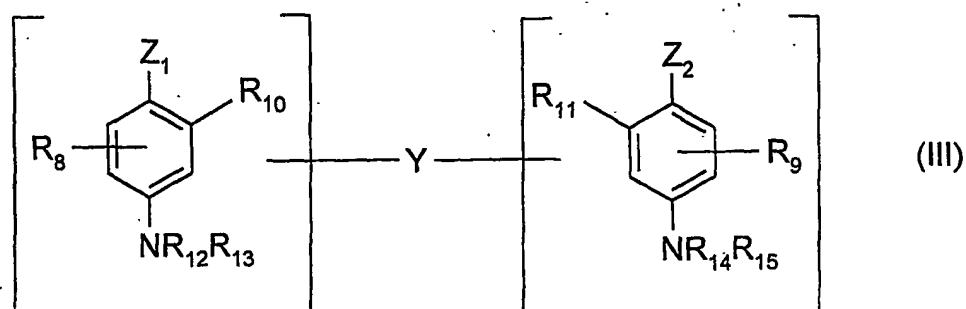
- 20 Parmi les paraphénylènediamines de formule (II) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,5-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl paraphénylènediamine,
- 25 la N,N-diéthyl paraphénylènediamine, la N,N-dipropyl paraphénylènediamine, la 4-amino N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 4-N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl aniline, la 4-N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-chloro aniline, la 2- $\beta$ -hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-fluoro paraphénylènediamine,

- la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la N-(β-hydroxypropyl) paraphénylènediamine, la 2-hydroxyméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl 3-méthyl paraphénylènediamine, la N,N-(éthyl, β-hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la N-(β,γ-dihydroxypropyl) paraphénylènediamine, la
- 5 N-(4'-aminophényl) paraphénylènediamine, la N-phényl paraphénylènediamine, la 2-β-hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2-β-acétylaminoéthoxy paraphénylènediamine, la N-(β-méthoxyéthyl) paraphénylènediamine, 2-méthyl-1-N-β-hydroxyéthyl paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.
- 10 Parmi les paraphénylènediamines de formule (II) ci-dessus, on préfère tout particulièrement la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la 2-β-hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-β-hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la
- 15 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-bis-(β-hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

20 Selon l'invention, on entend par bases doubles, les composés comportant au moins deux noyaux aromatiques sur lesquels sont portés des groupements amino et/ou hydroxyle.

Parmi les bases doubles utilisables à titre de bases d'oxydation dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut notamment citer les composés répondant à la formule (III) suivante, et leurs sels d'addition avec un

25 acide :



dans laquelle :

- $Z_1$  et  $Z_2$ , identiques ou différents, représentent un radical hydroxyle ou  $-NH_2$  pouvant être substitué par un radical alkyle en  $C_1-C_4$  ou par un bras de liaison Y ;
  - le bras de liaison Y représente une chaîne alkylène comportant de 1 à 14 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée pouvant être interrompue ou terminée par un ou plusieurs groupements azotés et/ou par un ou plusieurs hétéroatomes tels que des atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote, et éventuellement substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle ou alcoxy en  $C_1-C_6$  ;
  - $R_8$  et  $R_9$  représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$ , polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_4$ , aminoalkyle en  $C_1-C_4$  ou un bras de liaison Y ;
  - $R_{10}$ ,  $R_{11}$ ,  $R_{12}$ ,  $R_{13}$ ,  $R_{14}$  et  $R_{15}$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un bras de liaison Y ou un radical alkyle en  $C_1-C_4$  ;
- étant entendu que les composés de formule (III) ne comportent qu'un seul bras de liaison Y par molécule.

Parmi les groupements azotés de la formule (III) ci-dessus, on peut citer notamment les radicaux amino, monoalkyl( $C_1-C_4$ )amino, dialkyl( $C_1-C_4$ )amino, trialkyl( $C_1-C_4$ )amino, monohydroxyalkyl( $C_1-C_4$ )amino, imidazolinium et ammonium.

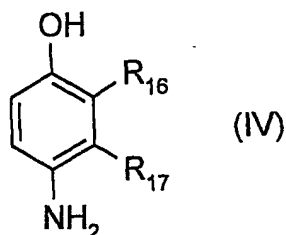
Parmi les bases doubles de formules (III) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthylaminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylènediamine, le 1,8-bis-(2,5-diaminophénoxy)-3,5-dioxaoctane, et leurs sels d'addition avec un acide.

30

Parmi ces bases doubles de formule (III), le N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, le 1,8-bis-(2,5-diaminophénoxy)-

3,5-dioxaoctane ou l'un de leurs sels d'addition avec un acide sont particulièrement préférés.

5 Parmi les para-aminophénols utilisables à titre de bases d'oxydation dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut notamment citer les composés répondant à la formule (IV) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

- 10 - R<sub>16</sub> représente un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou hydroxyalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,  
 - R<sub>17</sub> représente un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,  
 15 cyanoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou alcoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>),  
 étant entendu qu'au moins un des radicaux R<sub>16</sub> ou R<sub>17</sub> représente un atome d'hydrogène.

20 Parmi les para-aminophénols de formule (IV) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le para-aminophénol, le 4-amino 3-méthyl phénol, le 4-amino 3-fluoro phénol, le 4-amino 3-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthyl phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthoxyméthyl phénol, le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino 2-(β-hydroxyéthyl aminométhyl) phénol, le 4-amino 2-fluoro phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

25

Parmi les ortho-aminophénols utilisables à titre de bases d'oxydation dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut plus particulièrement citer le 2-amino phénol, le 2-amino 5-méthyl phénol, le 2-amino 6-méthyl phénol, le 5-acétamido 2-amino phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les bases hétérocycliques utilisables à titre de bases d'oxydation dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut plus particulièrement citer les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques, les dérivés pyrazoliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

5

Parmi les dérivés pyridiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets GB 1 026 978 et GB 1 153 196, comme la 2,5-diamino pyridine, la 2-(4-méthoxyphényl)-amino 3-amino pyridine, la 2,3-diamino 6-méthoxy pyridine, la 2-( $\beta$ -méthoxyéthyl)amino 3-amino 6-méthoxy  
10 pyridine, la 3,4-diamino pyridine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés pyrimidiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets allemand DE 2 359 399 ou japonais JP 88-169 571 et JP 91-10659 ou demande de brevet WO 96/15765, comme  
15 la 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine, la 4-hydroxy 2,5,6-triaminopyrimidine, la 2-hydroxy 4,5,6-triaminopyrimidine, la 2,4-dihydroxy 5,6-diaminopyrimidine, la 2,5,6-triaminopyrimidine, et les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques tels ceux mentionnés dans la demande de brevet FR-A-2 750 048 et  
20 parmi lesquels on peut citer la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; la 2,5-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ; la 2,7-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ; le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol ; le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-5-ol ; le 2-(3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamino)-éthanol, le 2-(7-amino  
25 pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamino)-éthanol, le 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol, le 2-[(7-amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol, la 5,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2,5,N7,N7-tetraméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 3-amino-5-méthyl-7-imidazolylpropylamino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine, leurs formes  
30 tautomères, lorsqu'il existe un équilibre tautomérique et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés pyrazoliques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits dans les brevets DE-3 843 892, DE-4 133 957 et demandes de brevet WO-94/08969, WO-94/08970, FR-A-2 733 749 et DE-195 43 988 comme le

5 4,5-diamino 1-méthyl pyrazole, le 3,4-diamino pyrazole, le 4,5-diamino 1-(4'-chlorobenzyl) pyrazole, le 4,5-diamino 1,3-diméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-phényl pyrazole, le 4,5-diamino 1-méthyl 3-phényl pyrazole, le 4-amino 1,3-diméthyl 5-hydrazino pyrazole, le 1-benzyl 4,5-diamino 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-tert-butyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-tert-butyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-( $\beta$ -hydroxyéthyl) 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino

10 1-éthyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-(4'-méthoxyphényl) pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-hydroxyméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4-amino 5-(2'-aminoéthyl)amino 1,3-diméthyl pyrazole, le 3,4,5-triamino pyrazole, le 1-méthyl 3,4,5-triamino

15 pyrazole, le 3,5-diamino 1-méthyl 4-méthylamino pyrazole, le 3,5-diamino 4-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 1-méthyl pyrazole, et leurs sels d'addition avec un acide.

Selon une forme de réalisation préférée de l'invention la ou les bases d'oxydation sont choisies parmi les paraphénylènediamines.

20

La ou les bases d'oxydation représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale conforme à l'invention, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 8 % en poids environ de ce poids.

25 Polymères cationiques et amphotères selon l'invention.

(i) Parmi les polymères d'halogénure de méthacryloyloxyéthyl-triméthylammonium utilisables selon l'invention, on peut citer en particulier les produits qui sont dénommés dans le dictionnaire CTFA (5ème édition, 1993) "Polyquaternium 37" , "Polyquaternium 32" et "Polyquaternium 35" , qui

30 correspondent respectivement, en ce qui concerne le "Polyquaternium 37", au poly(chlorure de méthacryloyloxyéthyltriméthyl-ammonium) réticulé, en dispersion à 50% dans de l'huile minérale, et vendu sous la dénomination Salcare SC95 par la société Allied Colloids, en ce qui concerne le "Polyquaternium 32", au

copolymère réticulé de l'acrylamide et du chlorure de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium (20/80 en poids), en dispersion à 50% dans de l'huile minérale, et vendu sous la dénomination Salcare SC92 par la société Allied Colloids, et en ce qui concerne le "Polyquaternium 35", au  
5 méthosulfate du copolymère de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium et de méthacryloyloxyéthyltriméthylacétylammonium, vendu sous la dénomination Plex 7525L par la société Rohm GmbH.

(ii) Les polyammonium quaternaire de formule (I) utilisables selon l'invention  
10 peuvent être préparés selon les procédés décrits dans les brevets U.S.A. n° 4 157 388, 4 390 689, 4 702 906, 4 719 282. Ils sont notamment décrits dans la demande de brevet EP-A-122 324.

Parmi ces polymères, on préfère ceux de masse moléculaire mesurée par RMN du Carbone 13 inférieure à 100000, pour lesquels, p est égal à 3, et,

15 a) D représente un groupement  $-(CH_2)_4-CO-$ , X désigne un atome de chlore, la masse moléculaire mesurée par RMN du Carbone 13 ( $RMN^{13}C$ ) étant d'environ 5600 ; un polymère de ce type est proposé par la société MIRANOL sous le nom de MIRAPOL-AD1,

b) D représente un groupement  $-(CH_2)_7-CO-$ , X désigne un atome de  
20 chlore, la masse moléculaire mesurée par RMN du Carbone 13 ( $RMN^{13}C$ ) étant d'environ 8100 ; un polymère de ce type est proposé par la société MIRANOL sous le nom de MIRAPOL-AZ1,

c) D désigne la valeur zéro, X désigne un atome de chlore, la masse moléculaire mesurée par RMN du Carbone 13, ( $RMN^{13}C$ ) étant d'environ 25500 ; un  
25 polymère de ce type est vendu par la société MIRANOL sous le nom MIRAPOL-A15,

d) un " Block Copolymer " formé de motifs correspondant aux polymères décrits aux alinéas a) et c), proposé par la société MIRANOL sous les noms MIRAPOL-9, (masse moléculaire  $RMN^{13}C$ , environ 7800) MIRAPOL-175, (masse moléculaire  
30  $RMN^{13}C$ , environ 8000) MIRAPOL-95, (masse moléculaire  $RMN^{13}C$ , environ 12500).

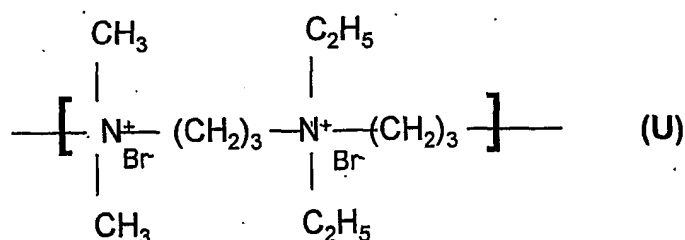
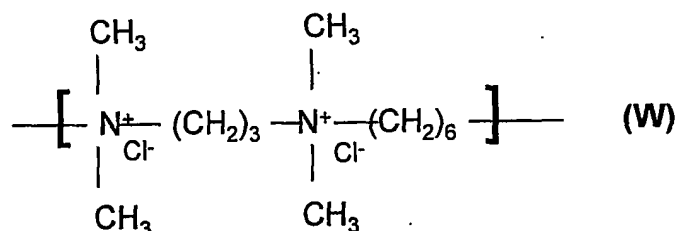
Plus particulièrement encore, on préfère selon l'invention le polymère à motifs de formule (I) dans laquelle p est égal à 3, D désigne la valeur zéro, X désigne un atome de chlore, la masse moléculaire mesurée par RMN du Carbone 13, (RMN<sup>13</sup>C) étant d'environ 25500.

5

Parmi les polyammonium quaternaire de formule (II) utilisables selon l'invention on préfère ceux de formule (II) dans laquelle R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub> représentent un radical méthyle ou éthyle.

Des polymères de formule (II) particulièrement préférés sont ceux pour lesquels R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub> représentent un radical méthyle et n = 3, p = 6 et X = Cl, et notamment ceux dont le poids moléculaire, déterminé par chromatographie par perméation de gel, est compris entre 9500 et 9900 [Polymère W].

D'autres polymères de formule (II) particulièrement préférés sont ceux pour lesquels R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> représentent un radical méthyle, R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub> représentent un radical éthyle et n = p = 3 et X = Br, et notamment ceux dont le poids moléculaire, déterminé par chromatographie par perméation de gel, est d'environ 1200 [Polymère U].



20

Lesdits polymères à motifs (W) et (U) sont préparés et décrits dans le brevet français 2 270 846.

(iii) Parmi les polymères de Vinylpyrrolidone (PVP) à motifs cationiques utilisables conformément à l'invention, on peut citer en particulier :

25

a) les polymères de Vinylpyrrolidone comportant des motifs Méthacrylate de diméthylaminoéthyle ; on peut citer parmi ceux-ci :

- le copolymère Vinylpyrrolidone / Méthacrylate de diméthylaminoéthyle (20/80 en poids) vendu sous la dénomination commerciale COPOLYMER 845 par la société I.S.P.
- les copolymères Vinylpyrrolidone / Méthacrylate de diméthylaminoéthyle quaternisés par du sulfate de diéthyle, vendus sous les dénominations GAFQUAT 734, 755, 755 S et 755 L par la société I.S.P.
- les PVP / Méthacrylate de diméthylaminoéthyle / Polyuréthane hydrophile, vendus sous la dénomination commerciale PECOGELE GC-310 par la société U.C.I.B. ou encore sous les dénominations AQUAMERE C 1031 et C 1511 par la société BLAGDEN CHEMICALS,
- les PVP / Méthacrylate de diméthylaminoéthyle / Oléfine en C8 à C16, quaternisés ou non quaternisés, vendus sous les dénominations GANEX ACP 1050 à 1057, 1062 à 1069, 1079 à 1086, par la société I.S.P.
- le PVP / Méthacrylate de diméthylaminoéthyle / Vinylcaprolactame, vendu sous la dénomination GAFFIX VC 713 par la société I.S.P.

b) les polymères de Vinylpyrrolidone comportant des motifs Méthacrylamidopropyltriméthylammonium ( M.A.P.T.A.C. ), parmi lesquels on peut citer notamment :

- les copolymères Vinylpyrrolidone / M.A.P.T.A.C., vendus sous les dénominations commerciales GAFQUAT ACP 1011 et GAFQUAT HS 100 par la société I.S.P.

25

c) les polymères de Vinylpyrrolidone comportant des motifs Méthylvinylimidazolium, et parmi lesquels on peut citer plus particulièrement :

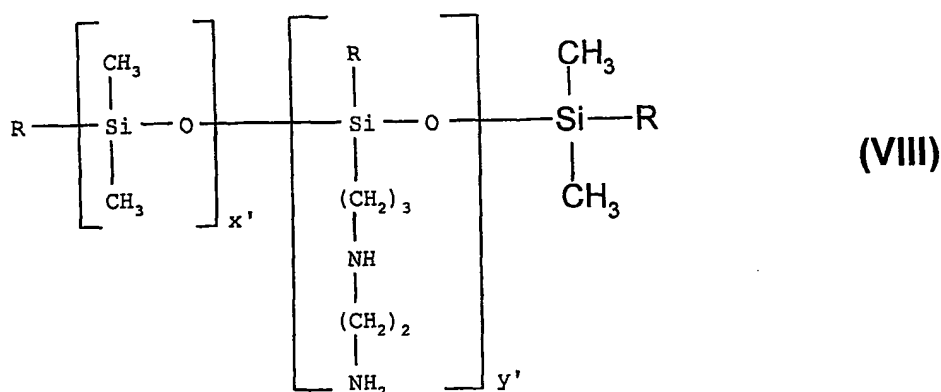
- les PVP / Chlorure de méthylvinylimidazolium, vendus sous les dénominations LUVIQUAT FC 370, FC 550, FC 905, HM 552 par la société B.A.S.F.
- le PVP / Chlorure de méthylvinylimidazolium / Vinylimidazole, vendu sous la dénomination LUVIQUAT 8155 par la société B.A.S.F.
- le PVP / Méthosulfate de méthylvinylimidazolium, vendu sous la dénomination LUVIQUAT MS 370 par la société B.A.S.F.

30

(iv) Selon l'invention, on désigne par silicone aminée toute silicone comportant au moins une amine primaire, secondaire, tertiaire ou un groupement ammonium quaternaire.

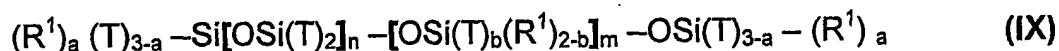
5 Conformément à l'invention, les silicones aminées sont choisies parmi :

(i) les composés dénommés dans le dictionnaire CTFA, "amodiméthicone" et répondant à la formule (VIII) suivante :



10 dans laquelle R désigne le radical CH<sub>3</sub> ou OH, et x' et y' sont des nombres entiers dépendant du poids moléculaire, généralement tels que ledit poids moléculaire en nombre est compris entre 5 000 et 500 000 environ ;

15 (ii) les composés répondant à la formule (IX) suivante :



dans laquelle,

T est un atome d'hydrogène, ou un radical phényle, ou OH, ou alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, et de préférence méthyle,

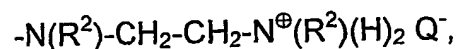
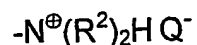
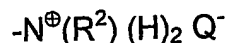
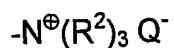
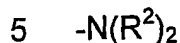
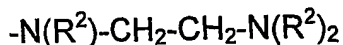
20 a désigne le nombre 0 ou un nombre entier de 1 à 3, et de préférence 0,

b désigne 0 ou 1, et en particulier 1,

m et n sont des nombres tels que la somme (n + m) peut varier notamment de 1 à 2 000 et en particulier de 50 à 150, n pouvant désigner un nombre de 0 à 1 999 et notamment de 49 à 149 et m pouvant désigner un nombre de 1 à 2 000, et

25 notamment de 1 à 10 ;

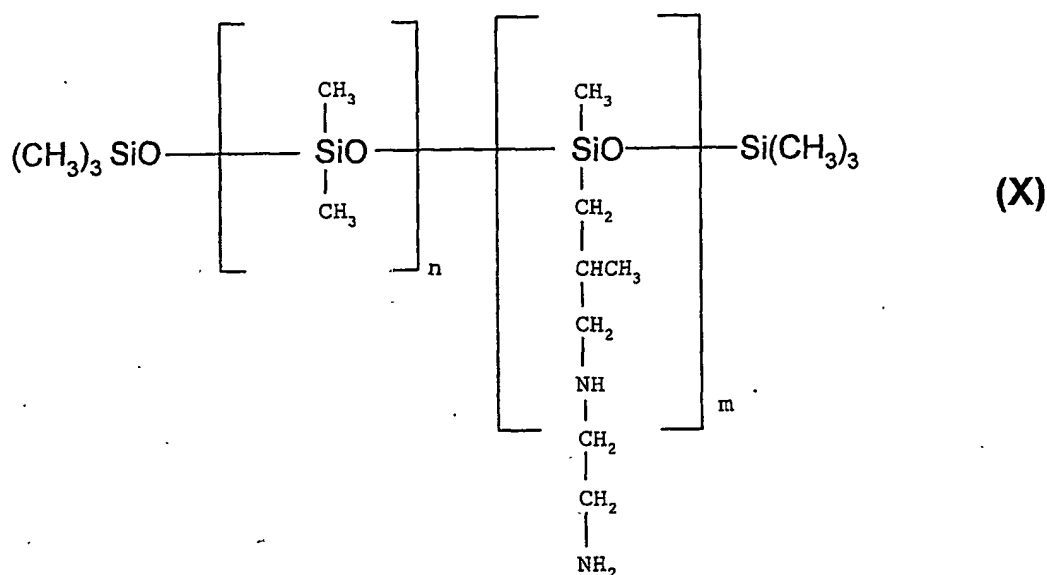
$R^1$  est un radical monovalent de formule  $-C_qH_{2q}L$  dans laquelle  $q$  est un nombre de 2 à 8 et  $L$  est un groupement aminé éventuellement quaternisé choisi parmi les groupements :



- 10 dans lesquels  $R^2$  peut désigner hydrogène, phényle, benzyle, ou un radical hydrocarboné saturé monovalent, par exemple un radical alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone et  $Q^-$  représente un ion halogénure tel que par exemple fluorure, chlorure, bromure ou iodure.

Un produit correspondant à cette définition est le polymère dénommé dans le dictionnaire CTFA "triméthylsilylamodiméthicone", répondant à la formule (X)

15 suivante

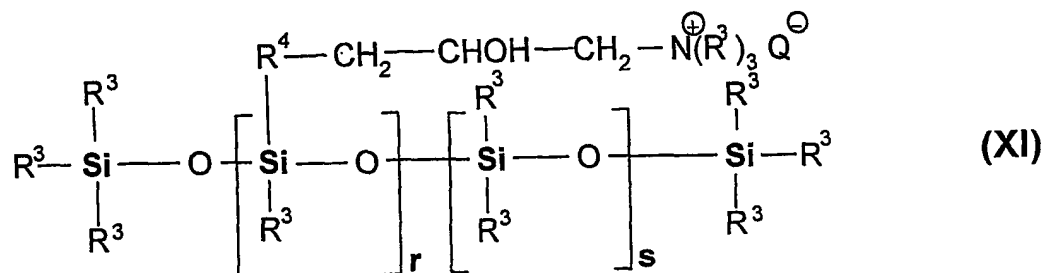


dans laquelle  $n$  et  $m$  ont les significations données ci-dessus [cf formule (IX)].

De tels composés sont décrits par exemple dans la demande de brevet

- 20 EP-A-95238; un composé de formule (X) est par exemple vendu sous la dénomination Q2-8220 par la société OSI.

(iii) les composés répondant à la formule (XI) suivante :



dans laquelle,

R<sup>3</sup> représente un radical hydrocarboné monovalent ayant de 1 à 18 atomes de carbone, et en particulier un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, ou alcényle en C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>,

R<sup>4</sup> représente un radical hydrocarboné divalent, notamment un radical alkylène en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> ou un radical alkylèneoxy divalent en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, et par exemple en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> ;

Q<sup>-</sup> est un ion halogénure, notamment chlorure ;

r représente une valeur statistique moyenne de 2 à 20 et en particulier de 2 à 8 ;

s représente une valeur statistique moyenne de 20 à 200 et en particulier de 20 à 50.

De tels composés sont décrits plus particulièrement dans le brevet US-4 185 087.

Un composé entrant dans cette classe est celui vendu par la Société Union Carbide sous la dénomination "Ucar Silicone ALE 56".

Lorsque ces silicones aminées sont mises en oeuvre, une forme de réalisation particulièrement intéressante est leur utilisation conjointe avec des agents de surface cationiques et/ou non ioniques.

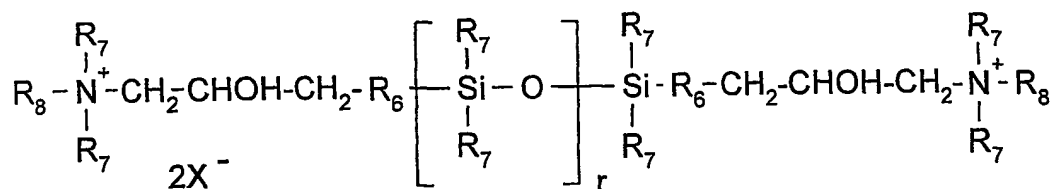
On peut utiliser, par exemple, le produit vendu sous la dénomination "Emulsion Cationique DC 939" par la Société Dow Corning, qui comprend, outre l'amodiméthicone, un agent de surface cationique qui est le chlorure de triméthylcétylammonium et un agent de surface non ionique de formule :

C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>-(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>12</sub>-OH, connu sous la dénomination CTFA "tridéceth-12".

Un autre produit commercial utilisable selon l'invention est le produit vendu sous la dénomination "Dow Corning Q2 7224" par la Société Dow Corning, comportant en association le triméthylsilylamodiméthicone de formule (X) décrite ci-dessus, un agent de surface non ionique de formule : C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>40</sub>-OH, connu sous la dénomination CTFA "octoxynol-40", un second agent de surface

non ionique de formule:  $C_{12}H_{25}-(OCH_2-CH_2)_6-OH$ , connu sous la dénomination CTFA "isolaureth-6", et du propylèneglycol.

(iv) les composés de formule (XII) suivante:



(XII)

5

dans laquelle :

$R_6$  représente un radical hydrocarboné divalent, notamment un radical alkylène en  $C_1-C_{18}$  ou un radical alkylèneoxy divalent en  $C_1-C_{18}$  relié au Si par une liaison SiC ;

10 les radicaux  $R_7$ , identiques ou différents, représentent un radical hydrocarboné monovalent ayant de 1 à 18 atomes de carbone, un radical alcényle en  $C_2-C_{18}$  ou un cycle comprenant 5 ou 6 atomes de carbone ;

les radicaux  $R_8$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical hydrocarboné monovalent ayant de 1 à 18 atomes de carbone, un radical

15 alcényle en  $C_2-C_{18}$  , un radical  $-R_6-NHCOR_7$  ;

$r$  représente une valeur statistique moyenne de 2 à 200 ;

$X^-$  est un anion tel qu'un ion halogénure, notamment chlorure, ou un sel d'acide organique (acétate ...);

20 Les silicones cationiques de formule (XII) sont par exemple décrites dans la demande EP-A-0530974.

Des silicones entrant dans cette classe sont les silicones commercialisées par la société GOLDSCHMIDT sous les dénominations ABIL QUAT 3270, ABIL QUAT 3272, ABIL QUAT 3474.

25 (v) Parmi les homopolymères d'halogénure de diméthyldiallylammonium, on peut citer en particulier ceux du chlorure de diméthyldiallylammonium tels que celui vendu sous la dénomination "Merquat 100", par la société MERCK.

Parmi les copolymères d'halogénure de diméthyldiallylammonium et d'acrylamide, on peut citer en particulier ceux du chlorure de diméthyldiallylammonium et

d'acrylamide vendus sous les dénominations "Merquat 550" et "Merquat S", par la société MERCK.

5 (vi) Parmi les copolymères d'halogénure de diméthyldiallylammonium et d'acide acrylique, on peut citer en particulier ceux de chlorure de diméthyldiallylammonium et d'acide acrylique comme ceux proposés sous les appellations "Merquat 280", "Merquat 295" et "Merquat Plus 3330" par la société CALGON.

10 (vii) et (viii) Les copolymères d'acide (méth)acrylique, ou d'acide maléique, ou d'acide alpha-chloracrylique et de dialkylaminoalkyl(méth)acrylate ou de dialkylaminoalkyl(méth)acrylamide sont décrits dans le brevet US-3 836 537. Le copolymère acrylate de sodium / chlorure d'acrylamidopropyltriméthylammonium est vendu sous la dénomination "Polyquart KE 3033" par la société HENKEL.

15 (ix) L'Octylacrylamide/Acrylates/Butylaminoethyl Methacrylate Copolymer est une vendus sous les appellations "Amphomer" ou "Lovocryl 47" par la société dénomination CTFA (4ème Ed., 1991) et couvre des produits tels que ceux NATIONAL STARCH.

20 (x) Les polymères comportant des motifs zwitterioniques de formule (III) peuvent également comporter des motifs dérivés de monomères non zwitterioniques tels que l'acrylate ou le méthacrylate de diméthyl- ou diéthyl-aminoéthyle ou des alkyle acrylates ou méthacrylates, des acrylamides ou méthacrylamides ou l'acétate de vinyle.

25 A titre d'exemple, on peut citer le copolymère de méthacrylate de méthyle / diméthylcarboxyméthylammonio-éthylméthacrylate de méthyle tel que le produit vendu sous la dénomination "Diaformer Z301" par la société SANDOZ.

(xiii) Les copolymères alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)vinyléther / anhydride maléique sont modifiés partiellement par semiamidification avec une N,N-dialkylaminoalkylamine telle que  
30 la N,N-diméthylaminopropylamine ou par semiestérification avec une N,N-dialcanolamine. Ils peuvent également comporter d'autres comonomères vinyliques tels que le vinylcaprolactame.

Le ou les polymères cationiques ou amphotères ainsi définis et utilisables dans la composition tinctoriale de la présente invention peuvent représenter de 0,01 à 10% environ en poids, de préférence de 0,05 à 5% environ en poids et en particulier de 0,1 à 3% environ en poids, du poids total de la composition .

5

La composition de teinture selon l'invention peut également contenir un ou plusieurs coupleurs additionnels différant des 3,5-diamino-pyridines de formule (I) selon l'invention et choisis parmi les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols, les naphthols et les coupleurs hétérocycliques tels que les pyrazolo-[1,5-b]-1,2,4-triazoles, les pyrazolo-[3,2-c]-1,2,4-triazoles, les pyrazol-5-ones, les pyridines différentes des 3,5-diamino-pyridines de formule (I) selon l'invention, les indoles, les indolines, les indazoles, les benzimidazoles, les benzothiazoles, les benzoxazoles, les 1,3-benzodioxoles et les quinolines.

Ces coupleurs sont plus particulièrement choisis parmi le 2,4-diamino 15 1-( $\beta$ -hydroxyéthoxy) benzène, le 2-méthyl 5-amino phénol, le 5-N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, le 3-amino phénol, le 1,3-dihydroxy benzène, le 1,3-dihydroxy 2-méthyl benzène, le 4-chloro 1,3-dihydroxy benzène, le 2-amino 4-( $\beta$ -hydroxyéthylamino) 1-méthoxy benzène, le 1,3-diamino benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, le sésamol, l' $\alpha$ -naphtol, le 2-méthyl- 20 1-naphtol, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy N-méthyl indole, la 6-hydroxy indoline, la 2,6-dihydroxy 4-méthyl pyridine, le 1-H 3-méthyl pyrazole 5-one, le 1-phényl 3-méthyl pyrazole 5-one, la 2-amino 3-hydroxypyridine, le 3,6-diméthyl-pyrazolo-[3,2-c]-1,2,4-triazole, le 2,6-diméthyl-pyrazolo-[1,5-b]-1,2,4-triazole, le 3-(4-hydroxy-1-méthyl-1H-indol-5-ylméthyl)-1-méthyl pyridinium, et 25 leurs sels d'addition avec un acide.

Lorsqu'ils sont présents, le ou les coupleurs additionnels représentent de préférence de 0,0001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale conforme à l'invention et encore plus préférentiellement de 0,005 à 5 % 30 en poids environ de ce poids.

Les sels d'addition avec un acide des 3,5-diamino-pyridines de formule (I), des précurseurs de colorants d'oxydation et des coupleurs additionnels

éventuellement présents et utilisables dans les compositions tinctoriales selon l'invention sont notamment choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les tartrates, les lactates et les acétates.

- 5 La composition de teinture selon l'invention peut également contenir des colorants directs utilisés notamment pour modifier les nuances en les enrichissant de reflets; ils peuvent alors être choisis parmi les colorants nitrés, azoïques ou anthraquinoniques, neutres, cationiques ou anioniques dans la proportion pondérale d'environ 0,001 à 20% et de préférence de 0,01 à 10% du poids total  
10 de la composition.

- Le milieu de la composition approprié pour la teinture est de préférence un milieu aqueux constitué par de l'eau et peut avantageusement contenir des solvants organiques acceptables sur le plan cosmétique, dont plus particulièrement, des  
15 alcools tels que l'alcool éthylique, l'alcool isopropylique, l'alcool benzylique, et l'alcool phényléthylique, ou des glycols ou éthers de glycol tels que, par exemple, les éthers monométhylique, monoéthylique et monobutylique d'éthylèneglycol, le propylèneglycol ou ses éthers tels que, par exemple, le monométhyléther de propylèneglycol, le butylèneglycol, le dipropylèneglycol ainsi que les alkyléthers  
20 de diéthylèneglycol comme par exemple, le monoéthyléther ou le monobutyléther du diéthylèneglycol, dans des concentrations comprises entre environ 0,5 et 20% et, de préférence, entre environ 2 et 10% en poids par rapport au poids total de la composition.

- 25 La composition selon l'invention peut encore contenir une quantité efficace d'autres agents, par ailleurs antérieurement connus en coloration d'oxydation, tels que divers adjuvants usuels comme des séquestrants tel que l'EDTA et l'acide étidronique, des filtres UV, des cires, des silicones volatiles ou non, cycliques ou linéaires ou ramifiées, des conservateurs, des céramides, des pseudocéramides,  
30 des huiles végétales, minérales ou de synthèse, les vitamines ou provitamines comme le panthénol, ou des opacifiants.

Ladite composition peut également contenir des agents réducteurs ou antioxydants. Ceux-ci peuvent être choisis en particulier parmi le sulfite de

sodium, l'acide thioglycolique, l'acide thiolactique, le bisulfite de sodium, l'acide déhydroascorbique, l'hydroquinone, la 2-méthyl-hydroquinone, la ter-butyl-hydroquinone, la 1-phényl-3-méthyl-pyrazolone, et l'acide homogentisique, et ils sont alors généralement présents dans des quantités allant d'environ 0,05 à 1,5% en poids par rapport au poids total de la composition.

La composition selon l'invention peut également contenir un ou plusieurs alcools gras, ces alcools gras étant introduits sous forme pure ou de mélange. On peut citer parmi eux plus particulièrement les alcools laurique, cétylique, stéarylique, oléique et leurs mélanges. Ces alcools gras peuvent représenter de 0,001 à 20% en poids environ du poids total de la composition.

De préférence, la composition colorante et/ou la composition oxydante de la composition prête à l'emploi selon l'invention contient au moins un tensioactif nonionique, anionique, cationique ou amphotère dans la proportion d'environ 0,1 à 20% en poids.

Encore plus préférentiellement ladite composition contient au moins un tensioactif nonionique.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir le ou les éventuels composés complémentaires mentionnés ci-avant, de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition de teinture d'oxydation selon l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

25

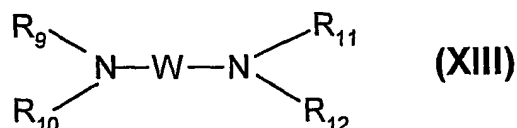
Dans la composition oxydante, l'agent oxydant est choisi de préférence parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates ou ferricyanures de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et les persulfates. L'utilisation du peroxyde d'hydrogène est particulièrement préférée. Cet agent oxydant est avantageusement constitué par une solution d'eau oxygénée dont le titre peut varier, plus particulièrement, d'environ 1 à 40 volumes, et encore plus préférentiellement d'environ 5 à 40.

30

On peut également utiliser à titre d'agent oxydant une ou plusieurs enzymes d'oxydoréduction telles que les laccases, les peroxydases et les oxydoréductases à 2 électrons, le cas échéant en présence de leur donneur ou cofacteur respectif.

- 5 Le pH de la composition colorante ou de la composition prête à l'emploi et appliquée sur les fibres kératiniques [composition résultant du mélange de la composition colorante selon l'invention et de la composition oxydante], est généralement compris entre les valeurs 3 et 12. Il est de préférence compris entre 6 et 11, et peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou  
10 alcalinisants bien connus de l'état de la technique en teinture des fibres kératiniques.

Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et  
15 triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxyalkylamines et les éthylènediamines oxyéthylénées et/ou oxypropylénées, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (XIII) suivante :



dans laquelle, W est un reste propylène éventuellement substitué par un  
20 groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ; R<sub>9</sub>, R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub> et R<sub>12</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

Les agents acidifiants sont classiquement, à titre d'exemple, des acides minéraux  
25 ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, des acides carboxyliques comme l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, ou des acides sulfoniques.

La composition tinctoriale conforme à l'invention peut se présenter sous des  
30 formes diverses, telles que sous forme de liquides, de poudres, de crèmes, de gels, éventuellement pressurisés, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

Le procédé de teinture selon l'invention consiste, de préférence, à appliquer la composition prête à l'emploi, réalisée extemporanément au moment de l'emploi à partir de la composition colorante selon l'invention et de la composition oxydante  
 5 décrites ci-avant, sur les fibres kératiniques sèches ou humides, et à la laisser agir pendant un temps de pause variant, de préférence, de 1 à 60 minutes environ, et plus préférentiellement de 10 à 45 minutes environ, à rincer les fibres, puis éventuellement à les laver au shampoing, puis à les rincer à nouveau, et à les sécher.

10

L' exemple qui suit est destiné à illustrer l'invention.

### EXEMPLE

On a préparé la composition tinctoriale suivante :

15 (exprimée en grammes - MA\* désigne Matière Active)

Dichlorhydrate de 2,6-diméthoxy-3,5-diamino-pyridine (coupleur de formule (I).....	0,363
Paraphénylènediamine (base d'oxydation).....	0,324
Dichlorhydrate de 2,4-diamino-1-( $\beta$ -hydroxy-éthoxy)- benzène (coupleur additionnel).....	0,361
Polyammonium quaternaire de formule (V) selon l'invention.....	2,16 MA*
Support de teinture.....	(*)

#### (\*) Support de teinture

Octyldodécanol vendu sous la dénomination EUTANOL D		
par la société HENKEL.....	8	
20 Acide oléique .....	20	
Lauryléthersulfate de monoéthanolamine vendu sous la		
dénomination SIPON LM 35 par la société HENKEL.....	3	
Alcool éthylique.....	10	
Alcool benzylique.....	10	
25 Alcool cétylstéarylique à 33 moles d'oxyde d'éthylène vendu		

	sous la dénomination SIMULSOL GS par la société SEPPIC ...	2,4
	Acide éthylène diamine tétracétique.....	0,2
	Monoéthanolamine.....	7,5
	Diéthanolamide d'acide linoléique vendu sous la dénomination	
5	COMPERLAN F par la société HENKEL.....	8
	Ammoniaque à 20% de NH <sub>3</sub> .....	10,2
	Métabisulfite de sodium en solution aqueuse à 35% .....	0,45 MA*
	Hydroquinone .....	0,15
	1-phényl, 3-méthyl, 5-pyrazolone .....	0,2
10	Eau déminéralisée ..... q.s.p. ....	100

Au moment de l'emploi, on a mélangé poids pour poids la composition tinctoriale décrite ci-dessus avec une solution de peroxyde d'hydrogène à 20 volumes (6% en poids) de pH 3.

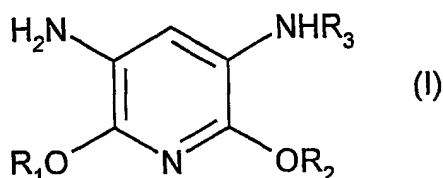
15

Le mélange ainsi réalisé a été appliqué pendant 30 minutes sur une mèche de cheveux gris naturels permanentés à 90 % de blancs. La mèche a ensuite été rincée, lavée avec un shampoing standard, rincée à nouveau puis séchée. Elle a été teinte dans une nuance châtain foncé très cendré.

20

## REVENDICATIONS

1. Composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant,  
 5 dans un milieu approprié pour la teinture,  
**(a) à titre de coupleur**, au moins un dérivé de 3,5-diamino-pyridine de formule (I) suivante :



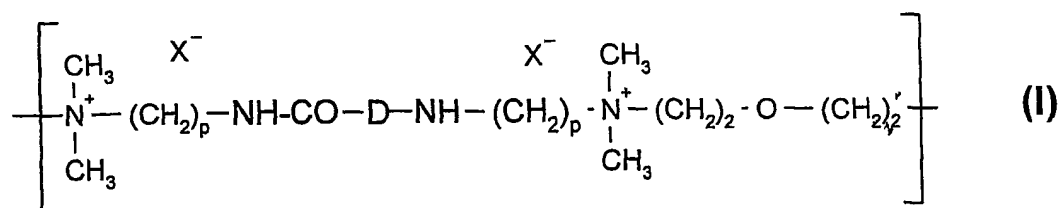
- 10 dans laquelle :
- $R_1$  et  $R_2$ , identiques ou différents, représentent un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$ , ou polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_4$ ,
  - $R_3$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$  ou polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_4$
- 15 ou l'un de ses sels d'addition avec un acide ;

et,

**(b)** au moins un précurseur de colorant d'oxydation,

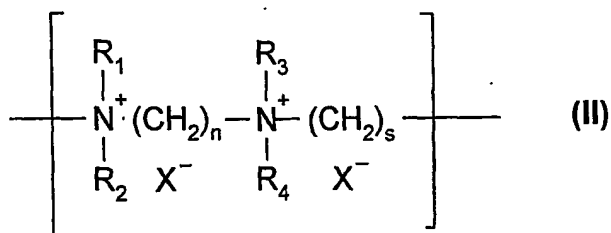
- 20 **caractérisée** par le fait qu'elle comprend en outre au moins un polymère cationique ou amphotère choisi dans le groupe formé par :

- (i) les homopolymères et les copolymères d'halogénure de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium ;
- 25 (ii) les polyammonium quaternaire comportant des motifs récurrents de formules (I) ou (II) suivantes :



dans laquelle p désigne un nombre entier variant de 1 à 6 environ, D peut être nul ou peut représenter un groupement  $-(\text{CH}_2)_r-\text{CO}-$  dans lequel r désigne un

5 nombre égal à 4 ou à 7,  $\text{X}^-$  est un anion ;



dans laquelle  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$  et  $\text{R}_4$ , identiques ou différents, désignent un radical alkyle ou hydroxyalkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone environ, n et s sont des

10 nombres entiers variant de 2 à 20 et  $\text{X}^-$  est un anion ;

(iii) les copolymères de vinylpyrrolidone à motifs cationiques ;

(iv) les silicones aminées ;

(v) les homopolymères d'halogénure de diméthyldiallylammonium et les copolymères d'halogénure de diméthyldiallylammonium et d'acrylamide ;

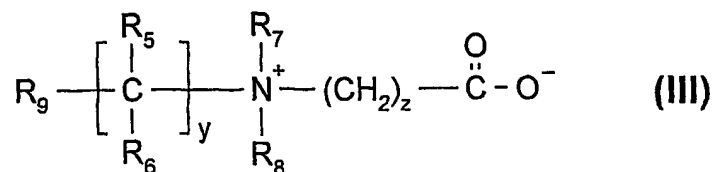
15 (vi) les copolymères d'halogénure de diméthyldiallylammonium et d'acide acrylique ;

(vii) les copolymères d'acide (méth)acrylique, ou d'acide maléique, ou d'acide alpha-chloracrylique et de dialkylaminoalkyl(méth)acrylate ou de dialkylaminoalkyl(méth)acrylamide ;

20 (viii) le copolymère acrylate de sodium et de chlorure d'acrylamidopropyltriméthylammonium ;

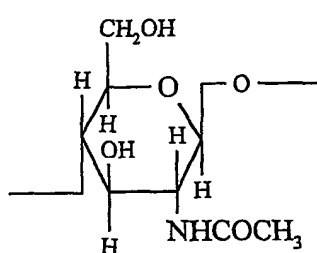
(ix) l'Octylacrylamide/Acrylates/Butylaminoethyl Methacrylate Copolymer ;

(x) les polymères comportant des motifs zwitterioniques de formule (III) suivante :

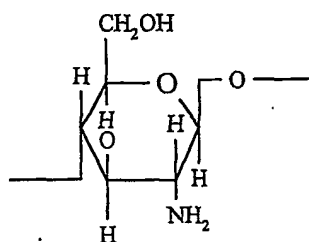


dans laquelle  $R_9$  désigne un groupement acrylate, méthacrylate, acrylamide ou méthacrylamide,  $y$  et  $z$  représentent un nombre entier de 1 à 3,  $R_5$  et  $R_6$  représentent un atome d'hydrogène, méthyle, éthyle ou propyle,  $R_7$  et  $R_8$  représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle de telle façon que la somme des atomes de carbone dans  $R_7$  et  $R_8$  ne dépasse pas 10 ;

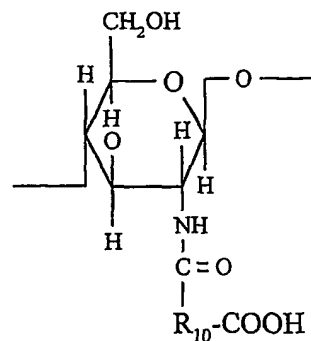
(xi) les polymères dérivés du chitosane comportant des motifs monomères répondant aux formules (IV), (V), (VI) suivantes réunies dans leur chaîne :



(IV)

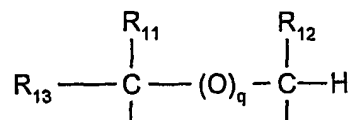


(V)



(VI)

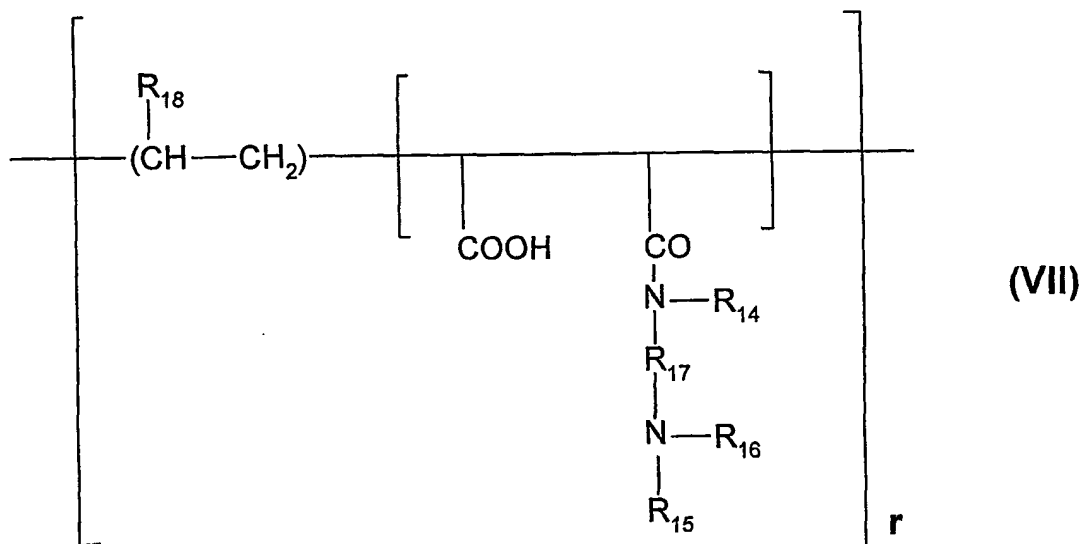
le motif (IV) étant présent dans des proportions comprises entre 0 et 30%, le motif (V) dans des proportions comprises entre 5 et 50% et le motif (VI) dans des proportions comprises entre 30 et 90%, étant entendu que dans ce motif (VI),  $R_{10}$  représente un radical de formule :



dans laquelle  $q$  désigne zéro ou 1;  
si  $q=0$ ,  $R_{11}$ ,  $R_{12}$  et  $R_{13}$ , identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène, un reste méthyle, hydroxyle, acétoxy ou amino, un reste monoalcoylamine ou un reste dialcoylamine éventuellement interrompus par un ou plusieurs atomes d'azote et/ou éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes amine, hydroxyle, carboxyle, alcoylthio, sulfonique, un reste alcoylthio dont le groupe alcoyle porte un reste amino, l'un au moins des radicaux  $R_{11}$ ,  $R_{12}$

et R<sub>13</sub> étant dans ce cas un atome d'hydrogène ; ou si q=1, R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub> et R<sub>13</sub> représentent chacun un atome d'hydrogène, ainsi que les sels formés par ces composés avec des bases ou des acides ;

(xii) Les polymères répondant à la formule générale (VII) :

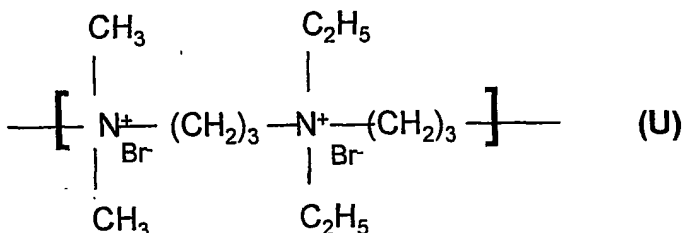
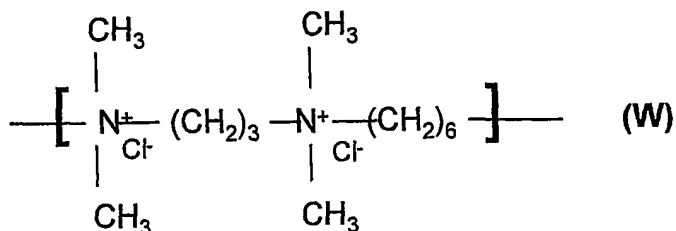


5 dans laquelle R<sub>18</sub> représente un atome d'hydrogène, un radical CH<sub>3</sub>O, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O, phényle, R<sub>14</sub> désigne l'hydrogène ou un radical alkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), R<sub>15</sub> désigne l'hydrogène ou un radical alkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), R<sub>16</sub> désigne un radical alkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), ou un radical répondant à la formule : -R<sub>17</sub>-N(R<sub>15</sub>)<sub>2</sub>, R<sub>17</sub> représentant un groupement -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- , -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- , -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)- , et  
 10 R<sub>15</sub> ayant les significations mentionnées ci-dessus ;

(xiii) les copolymères alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)vinyléther / anhydride maléique modifié partiellement par semiamidification avec une N,N-dialkylaminoalkylamine ou par  
 15 semiestérification avec une N,N-dialcanolamine.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que les 3,5-diamino-pyridines de formule (I) sont choisies parmi la 2,6-diméthoxy-3,5-diamino-pyridine, la 2,6-diéthoxy-3,5-diamino-pyridine, la 2,6-di-(β-hydroxyéthoxy)-3,5-diamino-pyridine et leurs sels d'addition avec un acide.  
 20

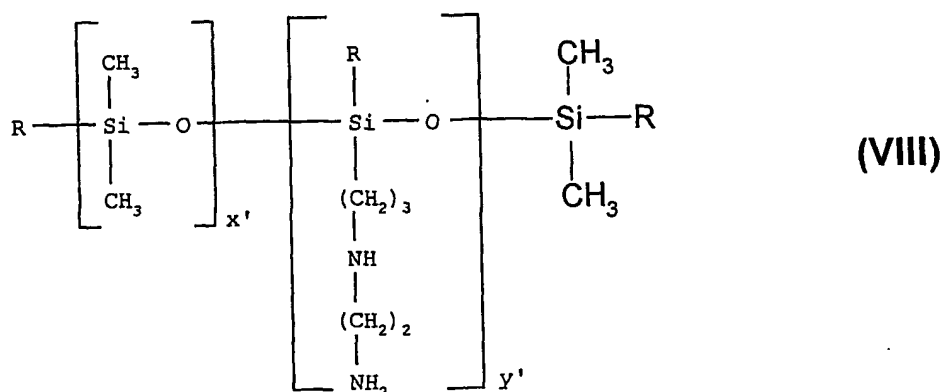
3. Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que la 3,5-diamino-pyridine est la 2,6-diméthoxy-3,5-diamino-pyridine ou l'un de ses sels d'addition avec un acide.
- 5 4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les 3,5-diamino-pyridines de formule (I) et leurs sels d'addition acide représentent de 0,0001 à 10% en poids du poids total de la composition.
- 10 5. Composition selon la revendication 4, caractérisée par le fait que les 3,5-diamino-pyridines de formule (I) et leurs sels d'addition acide représentent de 0,005 à 5% en poids du poids total de la composition.
- 15 6. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le précurseur de colorant d'oxydation est choisi parmi les paraphénylènediamines, les bases doubles, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols et les bases d'oxydation hétérocycliques.
- 20 7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les précurseurs de colorant d'oxydation représentent de 0,0005 à 12% en poids du poids total de la composition.
- 25 8. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que les polyammonium quaternaire sont choisis parmi ceux de formule (I) pour laquelle p est égal à 3, X désigne un atome de chlore et D représente un groupement  $-(CH_2)_4-CO-$ , ou un groupement  $-(CH_2)_7-CO-$ , ou la valeur zéro.
- 30 9. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que les polyammonium quaternaire sont choisis parmi ceux de formule (II) pour laquelle :  
-ou bien  $R_1, R_2, R_3$  et  $R_4$  représentent un radical méthyle et  $n = 3, p = 6$  et  $X = Cl$ , [Polymère W] ;  
-ou bien  $R_1$  et  $R_2$  représentent un radical méthyle,  $R_3$  et  $R_4$  représentent un radical éthyle et  $n = p = 3$  et  $X = Br$ , [Polymère U] :



5

10. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que les polymères de vinylpyrrolidone à motifs cationiques sont choisis parmi les polymères de Vinylpyrrolidone comportant des motifs Méthacrylate de diméthylaminoéthyle, les copolymères Vinylpyrrolidone / Méthacrylate de diméthylaminoéthyle quaternisés par du sulfate de diéthyle, les Poly vinylpyrrolidone / Méthacrylate de diméthylaminoéthyle / Polyuréthane hydrophile, les Polyvinylpyrrolidone / Méthacrylate de diméthylaminoéthyle / Oléfine en C8 à C16 quaternisés ou non quaternisés, le Polyvinylpyrrolidone / Méthacrylate de diméthylaminoéthyle / Vinylcaprolactame, les polymères de Vinylpyrrolidone comportant des motifs Méthacrylamidopropyltriméthylammonium (M.A.P.T.A.C.), les polymères de Vinylpyrrolidone comportant des motifs Méthylvinylimidazolium.

11. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que les silicones aminées sont choisies parmi :
- 20 (i) l'amodiméthicone de formule (VIII) suivante :

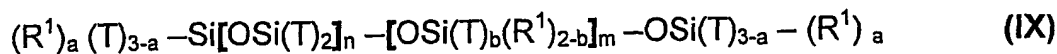


dans laquelle R désigne le radical CH<sub>3</sub> ou OH, et

x' et y' sont des nombres entiers dépendant du poids moléculaire, généralement tels que ledit poids moléculaire en nombre est compris entre 5 000 et 500 000 ;

5

(ii) les composés de formule (IX) suivante :



dans laquelle,

T est un atome d'hydrogène, ou un radical phényle, ou OH, ou alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, et

10 de préférence méthyle,

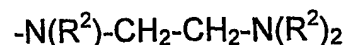
a désigne le nombre 0 ou un nombre entier de 1 à 3,

b désigne 0 ou 1,

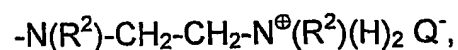
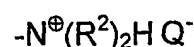
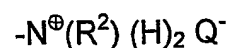
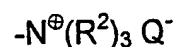
m et n sont des nombres tels que la somme (n + m) peut varier notamment de 1 à 2 000, n pouvant désigner un nombre de 0 à 1 999 et m pouvant désigner un

15 nombre de 1 à 2 000,

R<sup>1</sup> est un radical monovalent de formule -C<sub>q</sub>H<sub>2q</sub>L dans laquelle q est un nombre de 2 à 8 et L est un groupement aminé éventuellement quaternisé choisi parmi les groupements :

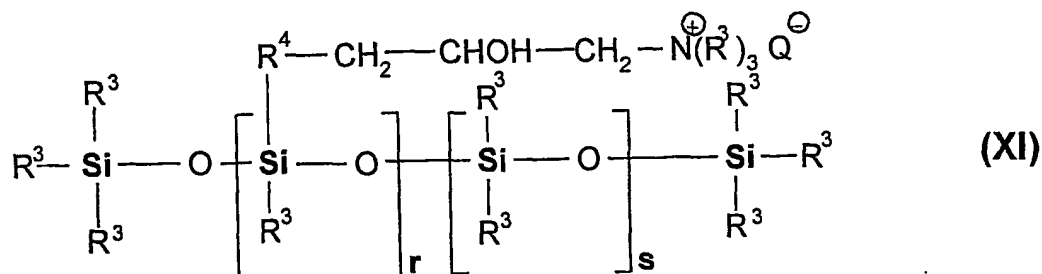


20 -N(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>



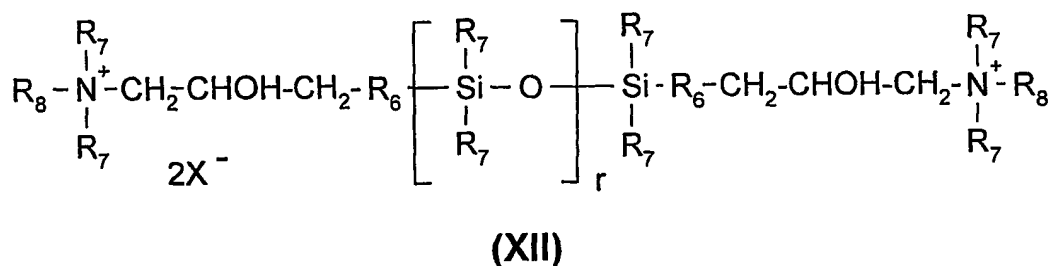
25 dans lesquels R<sup>2</sup> désigne hydrogène, phényle, benzyle, ou un radical alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone et Q<sup>-</sup> représente un ion halogénure.

(iii) les composés de formule (XI) suivante :



- 5 dans laquelle,  
 $R^3$  représente un radical alkyle en  $C_1$ - $C_{18}$ , ou alcényle en  $C_2$ - $C_{18}$ ,  
 $R^4$  représente un radical alkylène en  $C_1$ - $C_{18}$  ou un radical alkylèneoxy divalent en  
 $C_1$ - $C_{18}$ ,  
 $Q^-$  est un ion halogénure,  
10  $r$  représente une valeur statistique moyenne de 2 à 20,  
 $s$  représente une valeur statistique moyenne de 20 à 200.

(iv) les composés de formule (XII) suivante:



- 15 dans laquelle :
- $R_6$  représente un radical alkylène en  $C_1-C_{18}$  ou un radical alkylèneoxy divalent en  $C_1-C_{18}$  relié au Si par une liaison SiC ;
- les radicaux  $R_7$ , identiques ou différents, représentent un radical hydrocarboné monovalent ayant de 1 à 18 atomes de carbone, un radical alcényle en  $C_2-C_{18}$  ou
- 20 un cycle comprenant 5 ou 6 atomes de carbone ;
- les radicaux  $R_8$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical hydrocarboné monovalent ayant de 1 à 18 atomes de carbone, un radical alcényle en  $C_2-C_{18}$  , un radical  $-R_6-NHCOR_7$  ;
- $r$  représente une valeur statistique moyenne de 2 à 200 ;

X<sup>-</sup> est un anion.

12. Composition selon la revendication 11, caractérisée par le fait que la silicone aminée de formule (IX) est la triméthylsilylamodiméthicone.

5

13. Composition selon la revendication 11, caractérisée par le fait que l'amodiméthicone est associée au chlorure de triméthylcétylammonium et au "trideceth-12".

10 14. Composition selon la revendication 12, caractérisée par le fait que la triméthylsilylamodiméthicone est associée à l' "octoxynol-40" et à l' "isolaureth-6".

15 15. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les polymères cationiques ou amphotères représentent de 0,01 à 10 % en poids du poids total de la composition.

16. Composition selon la revendication 15, caractérisée par le fait que le ou les polymères cationiques ou amphotères représentent de 0,05 à 5% en poids du poids total de la composition.

20

17. Composition selon la revendication 16, caractérisée par le fait que le ou les polymères cationiques ou amphotères représentent de 0,1 à 3% en poids du poids total de la composition.

25 18. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un coupleur additionnel.

30 19. Composition selon la revendication 18, caractérisée par le fait que les coupleurs additionnels sont choisis parmi les métaphénylènediamines, les métaaminophénols, les métadiphénols, les naphthols, les coupleurs hétérocycliques différents des 3,5-diamino-pyridines de formule (I), et les sels d'addition de ces composés avec un acide.

20. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les coupleurs sont présents dans des concentrations allant de 0,0001 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition.
- 5 21. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les sels d'addition avec un acide des 3,5-diamino-pyridines de formule (I), des précurseurs de colorant d'oxydation et des coupleurs additionnels sont choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les tartrates, les lactates et les acétates.
- 10 22. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre au moins un colorant direct dans la proportion de 0,001 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition.
- 15 23. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre au moins un agent réducteur ou antioxydant, dans des quantités allant de 0,05 à 1,5% en poids par rapport au poids total de la composition.
- 20 24. Composition prête à l'emploi pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux caractérisée par le fait qu'elle est obtenue par mélange d'une composition colorante telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à
- 25 23 et d'une composition oxydante contenant au moins un agent oxydant.
- 25 25. Composition selon la revendication 24, caractérisée par le fait que l'agent oxydant est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates ou ferricyanures de métaux alcalins, les persels, les enzymes
- 30 d'oxydoréduction telles que les laccases, les peroxydases et les oxydoréductases à 2 électrons, le cas échéant en présence de leur donneur ou cofacteur respectif.
26. Composition selon la revendication 25, caractérisée par le fait que l'agent oxydant est le peroxyde d'hydrogène.

27. Composition selon la revendication 26, caractérisée par le fait que l'agent oxydant est une solution d'eau oxygénée dont le titre varie de 1 à 40 volumes.

- 5 28. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle possède un pH allant de 3 à 12.

29. Composition selon la revendication 24, caractérisée par le fait que la composition colorante et/ou la composition oxydante contient au moins un  
10 tensioactif choisi parmi les tensioactifs anioniques, cationiques, non ioniques ou amphotères dans la proportion de 0,1 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition.

30. Procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et en particulier  
15 des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, consistant à appliquer sur les fibres une composition colorante contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins une 3,5-diamino-pyridine de formule (I) telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 6, la couleur étant révélée à pH alcalin, neutre ou acide à l'aide d'une composition oxydante qui est mélangée juste au  
20 moment de l'emploi à la composition colorante ou qui est appliquée séquentiellement sans rinçage intermédiaire, au moins un polymère cationique ou amphotère tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 et 9 à 17 étant présent dans la composition colorante et/ou oxydante.

25 31. Dispositif à plusieurs compartiments ou " Kit " pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait qu'il comporte au moins deux compartiments, dont l'un d'entre eux contient au moins une 3,5-diamino-pyridine de formule (I) telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 6, et un  
30 deuxième compartiment contenant au moins un agent oxydant, au moins un polymère cationique ou amphotère tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 et 9 à 17 étant présent dans le premier compartiment et/ou dans le second compartiment.

32. Dispositif à plusieurs compartiments ou " Kit " pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait qu'il comporte au moins un compartiment contenant au moins une 3,5-diamino-pyridine de formule (I) telle que définie à
- 5 l'une quelconque des revendications 1 à 6, au moins un compartiment contenant au moins un polymère cationique ou amphotère tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 et 9 à 17, et au moins un autre compartiment contenant au moins un agent oxydant.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/FR 01/00847

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A61K7/13

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

CHEM ABS Data, EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 923 977 A (G. LANG ET AL.) 8 May 1990 (1990-05-08) claim 1; example 13 ----	1
A	DE 40 18 335 A (WELLA AG) 12 December 1991 (1991-12-12) claims 1,7; example 7 ----	1
A	US 5 279 616 A (G. LANG ET AL.) 18 January 1994 (1994-01-18) column 4, line 65 -column 5, line 10; example 5 ----	1
A	US 5 743 919 A (H. MOELLER ET AL.) 28 April 1998 (1998-04-28) column 8, line 23-25 column 9, line 31; claim 1 ----- -/--	1

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## ° Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the International filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 July 2001

Date of mailing of the international search report

19/07/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Glikman, J-F

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 01/00847

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 698 065 A (H. HOEFFKES ET AL.) 6 October 1987 (1987-10-06) claim 1  -----	1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Application No

01/00847

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4923977 A	08-05-1990	DE 3703760 A AT 91287 T CA 1305060 A DE 3786450 A DK 542288 A WO 8805790 A EP 0277322 A ES 2058096 T FI 884310 A GR 88300169 T NO 884444 A	18-08-1988 15-07-1993 14-07-1992 12-08-1993 29-09-1988 11-08-1988 10-08-1988 01-11-1994 20-09-1988 31-01-1989 06-10-1988
DE 4018335 A	12-12-1991	NONE	
US 5279616 A	18-01-1994	FR 2673532 A AT 121930 T CA 2062359 A DE 69202286 D DE 69202286 T EP 0502783 A ES 2072108 T JP 4368318 A US 5340366 A	11-09-1992 15-05-1995 06-09-1992 08-06-1995 21-09-1995 09-09-1992 01-07-1995 21-12-1992 23-08-1994
US 5743919 A	28-04-1998	DE 4409143 A AT 197394 T CA 2185822 A DE 59508845 D DK 750490 T WO 9524886 A EP 0750490 A ES 2153028 T JP 9510226 T PT 750490 T	21-09-1995 11-11-2000 21-09-1995 14-12-2000 18-12-2000 21-09-1995 02-01-1997 16-02-2001 14-10-1997 30-04-2001
US 4698065 A	06-10-1987	DE 3500877 A AT 63455 T DE 3679202 D DK 9791 A DK 12386 A EP 0188216 A FI 860096 A,B, JP 1965742 C JP 6096506 B JP 61165315 A NO 860076 A,B,	17-07-1986 15-06-1991 20-06-1991 21-01-1991 13-07-1986 23-07-1986 13-07-1986 25-08-1995 30-11-1994 26-07-1986 14-07-1986

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

D  
Internationale No  
13.1.1R 01/00847

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 7 A61K7/13

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 7 A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)  
CHEM ABS Data, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 4 923 977 A (G. LANG ET AL.) 8 mai 1990 (1990-05-08) revendication 1; exemple 13 ---	1
A	DE 40 18 335 A (WELLA AG) 12 décembre 1991 (1991-12-12) revendications 1,7; exemple 7 ---	1
A	US 5 279 616 A (G. LANG ET AL.) 18 janvier 1994 (1994-01-18) colonne 4, ligne 65 -colonne 5, ligne 10; exemple 5 ---	1
A	US 5 743 919 A (H. MOELLER ET AL.) 28 avril 1998 (1998-04-28) colonne 8, ligne 23-25 colonne 9, ligne 31; revendication 1 --- -/--	1

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

12 juillet 2001

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

19/07/2001

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Glikman, J-F

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

D<sub>1</sub> le Internationale No  
F. J. / FR 01/00847

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>US 4 698 065 A (H. HOEFFKES ET AL.)  6 octobre 1987 (1987-10-06)  revendication 1</p> <p>-----</p>	1

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements rela

membres de familles de brevets

Internationale No

FCI/FR 01/00847

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4923977 A	08-05-1990	DE 3703760 A AT 91287 T CA 1305060 A DE 3786450 A DK 542288 A WO 8805790 A EP 0277322 A ES 2058096 T FI 884310 A GR 88300169 T NO 884444 A	18-08-1988 15-07-1993 14-07-1992 12-08-1993 29-09-1988 11-08-1988 10-08-1988 01-11-1994 20-09-1988 31-01-1989 06-10-1988
DE 4018335 A	12-12-1991	AUCUN	
US 5279616 A	18-01-1994	FR 2673532 A AT 121930 T CA 2062359 A DE 69202286 D DE 69202286 T EP 0502783 A ES 2072108 T JP 4368318 A US 5340366 A	11-09-1992 15-05-1995 06-09-1992 08-06-1995 21-09-1995 09-09-1992 01-07-1995 21-12-1992 23-08-1994
US 5743919 A	28-04-1998	DE 4409143 A AT 197394 T CA 2185822 A DE 59508845 D DK 750490 T WO 9524886 A EP 0750490 A ES 2153028 T JP 9510226 T PT 750490 T	21-09-1995 11-11-2000 21-09-1995 14-12-2000 18-12-2000 21-09-1995 02-01-1997 16-02-2001 14-10-1997 30-04-2001
US 4698065 A	06-10-1987	DE 3500877 A AT 63455 T DE 3679202 D DK 9791 A DK 12386 A EP 0188216 A FI 860096 A,B, JP 1965742 C JP 6096506 B JP 61165315 A NO 860076 A,B,	17-07-1986 15-06-1991 20-06-1991 21-01-1991 13-07-1986 23-07-1986 13-07-1986 25-08-1995 30-11-1994 26-07-1986 14-07-1986